

**Family list**

**1** family member for:

**JP55140277**

Derived from 1 application.

- 1 ORGANIC PHTOTOVOLTAIC ELEMENT**  
**Publication info: JP55140277 A - 1980-11-01**

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

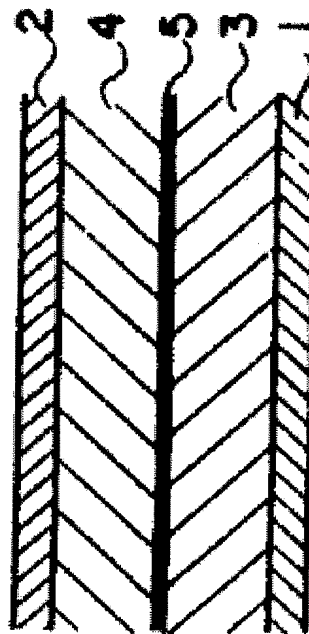
**ORGANIC PHOTOVOLTAIC ELEMENT**

**Patent number:** JP55140277  
**Publication date:** 1980-11-01  
**Inventor:** TANIGAWA KIYOSHI; OKUNO ZENJIROU  
**Applicant:** RICOH KK  
**Classification:**  
- international: **H01L31/04; H01L31/04;** (IPC1-7): H01L31/04  
- european: H01L51/20C6  
**Application number:** JP19790048609 19790419  
**Priority number(s):** JP19790048609 19790419

Report a data error here

**Abstract of JP55140277**

**PURPOSE:**To provide an organic photovoltaic element having preferable rectifying and photovoltaic characteristics by forming a pn-junction upon formation of a charge transfer complex on the surface of an organic semiconductor and making contact with metal at the junction. **CONSTITUTION:**An n-type electron receiving substance is coated or laminated on a p-type organic semiconductor, or a p-type electron receiving substance is coated or laminated on an n-type organic semiconductor to form a charge transfer complex on the surface of the organic semiconductor. Then, a metal becoming conductive layer is brought into contact with both front and back surfaces of the laminate. That is, an n-type organic semiconductor layer 4 is laminated on the p-type organic semiconductor layer 3 to form a charge transfer complex 5 in the boundary therebetween, and a conductor layer 1 such as gold, indium oxide or the like is coated on both front and back surfaces of thereof. The layer 3 may, for example, employ poly-n-vinylcarbazole, poly( $\gamma$ -(P-N-carbazolyethyl)-L-glutamate) or the like, and the layer 4 may, for example, employ 2,4,7-trinitrochlorine.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—140277

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号  
6655—5F

④ 公開 昭和55年(1980)11月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 有機光起電力素子

⑦ 発明者 奥野善次郎

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

② 特 願 昭54—48609

② 出 願 昭54(1979)4月19日

⑦ 出 願 人 株式会社リコー

⑦ 発 明 者 谷川清

東京都大田区中馬込1丁目3番

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

6号株式会社リコー内

⑦ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機光起電力素子

2. 特許請求の範囲

1. P型有機半導体上にN型の電子受容性物質を塗布積層してあるいはN型有機半導体上にP型の電子供与性物質を塗布積層して該有機半導体表面に電荷移動錯体を形成せしめたPN接合をもつ有機半導体と、金属とを接触させてなることを特徴とする有機光起電力素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機光起電力素子に関し、詳しくはすぐれた整流特性並びに光起電力特性を有する半導体素子に関する。

従来、半導体に整流性があらわれるのは、金属と半導体との接触界面やPN接合などの接合によつており、そして半導体に整流性があれば光起電力があらわれることは知られている。ところで、かかる半導体(すなわち、光起電力素子)の形態乃至はその製造法は、いまでは可成り簡

略したものとなつてゐるが必ずしも満足するに  
は至つていないのが実情である。

こうしたなかで、本発明者らはさきに、P型有機半導体をN型の電子受容性物質に侵漬し(又は、N型有機半導体をP型の電子供与性物質に侵漬し)てその有機半導体表面に電荷移動錯体を形成せしめたPN接合をもつ有機半導体と、金属とを接触させてなる有機光起電力素子を提案した(特開昭51-182985号公報)。この光起電力素子によれば極めて望ましい整流特性、光起電力特性が得られることが確認されている。

しかしながら、この光起電力素子にあつては、有機半導体同志のPN接合をつくる場合に侵漬法の採用されているため、その製造に長時間を費やすといつた欠陥がある。本発明者らは、この特開昭51-182985号公報に記載された光起電力素子についての研究をさらに進めて、侵漬法でなく単なるコーティング法によつてもこれが得られることを見出し、それに基づいて本発明を完成するにいたつた。

従つて、本発明の目的は整流特性にすぐれていることは勿論、溶剤コーティング法という製造上非常に簡単な手段によりつくられるPN接合型の光起電力素子を提供することにある。

本発明の有機光起電力素子は、P型有機半導体上にN型の電子受容性物質を塗布積層して或はN型有機半導体上にP型の電子供与性物質を塗布積層して該有機半導体表面に電荷移動錯体を形成せしめたPN接合をもつ有機半導体と、金属とを接触させてなることを特徴とするものである。

以下に本発明を添附の図面を参考にしながらさらに詳細に説明する。図面は本発明光起電力素子の代表的な二例を示しており、1、2は導電層、3はP型有機半導体層、4はN型有機半導体層、5は電荷移動錯体界面を我わしている。

本発明における導電層1、2は導電性であり半透明化が可能な導電体であればよく、特に例えば金、酸化インジウム、酸化スズ、銅、白金、銀、アルミニウムなどの使用が好適である。

- 8 -

ロクロレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、トリニトロインドチオフェン、ベンゾキノン誘導体、トリニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、テトラシアノピレンなどがあげられる。

導電層1、2の厚さは0.01~0.1 $\mu$ m、P型有機半導体層3並びにN型有機半導体層4の厚さは0.1~50 $\mu$ m程度が適当である。また、これらP型有機半導体層3とN型有機半導体層4との接合されるところに形成される電荷移動錯体界面5の厚さは0.1~数 $\mu$ mくらいであるが、第1図に示した形態のものにあつては、電荷移動錯体界面5とN型有機半導体層4とが一緒になつてN型有機半導体層を形成していてもよく、また第2図に示した形態のものにあつては、電荷移動錯体界面5とP型有機半導体層3とが一緒になつてP型有機半導体層を形成していてもよい。

P型又はN型有機半導体(電子供与性物質又

- 5 -

P型有機半導体層3は、N型有機半導体(電子受容性物質)とともに電荷移動錯体を形成するものであり、その代表的なもの(電子供与性物質)としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ[ $\alpha$ -(p-N-カルバゾリルエチル)-L-グルタメート]、ポリ[ $\beta$ -(N-カルバゾリルエチル)-L-アスパラテート]、ポリビニルピレン、ポリ- $\beta$ -ビニルアクリジン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルフェニルアントラセン、ポリアセナフチレン、ポリアミノカルバゾール、ポリジプロモカルバゾールなどの従来から知られている有機高分子半導体や、アントラセン、ピレン、ペリレン、オキサゾール、フタロシアニンなどの公知の縮合型あるいは複素環有機低分子半導体のごときがあげられる。

また、N型有機半導体層4は、P型有機半導体(電子供与性物質)とともに電荷移動錯体を形成するものであり、その代表的なもの(電子受容性物質)としては、2,4,7-トリニト

- 4 -

ロ電子受容性物質)単独では成膜性に欠ける場合には、適当な樹脂結着剤を添加させることにより成膜性を向上させることができる。ここでの結着剤樹脂としては、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルトルエン-スチレン共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、大豆油-アルキッド樹脂、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン、イソブチレン重合体、ポリエステル樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ビニルハロアクリレート、酢酸ビニル共重合体、パデフィン、ミネラルワックスなどが好適なものとしてあげられる。P型有機半導体層3あるいはN型有機半導体層4に占める樹脂結着剤の量は70重量%以下である。

- 6 -

実際に本発明光起電力素子をつくるには、P型有機半導体を含有する分散液又は溶液と、N型有機半導体を含有する分散液又は溶液とを別別に調製し、これらを導電層1(導電性基体)上に順次塗布乾燥してP型有機半導体層8(又はN型有機半導体層4)、N型有機半導体層4(又はP型有機半導体層8)を積層させ、さらにこの上に、導電層2を接触させればよい。この導電層2(金属)の接触手段はいろいろ考えられるが、蒸着法によるのが最も有効である。

上記の分散液又は溶液を調製するには溶剤が使用されるが、この溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン、メチルエチルケトンなどのケトン類、塩化メチレン、塩化エチレン、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、エーテル、テトラヒドロフラン、ジエキサンなどのエーテル類があげられる。

本発明に係る有機光起電力素子は、これのP型有機半導体層8およびN型有機半導体層4が

- 7 -

塗布形成法によつて形成されたことに最大の特徴がある。塗布法にはワイヤーバー、ローラ、ブレードなどの手段が適用される。乾燥は使用される溶剤の沸点やドナー、アクセプターの融点などに影響されるが、一般に100~50℃で行なわれる。

このようにして製造された本発明光起電力素子は、以下の実施例から明らかなように、すぐれた整流特性および光起電力特性を有している。このため、これらの特性を利用できる用途範囲は極めて広いものである。

#### 実施例

酸化インジウム蒸着したポリエステルフィルム上に、2,4,7-トリニトロフルオレノンとポリメチルグルタメートとのモル比で1,8のP型有機半導体をジクロロエタンとジオキサンとの混合溶媒(重量比1:2)に溶解したものをブレード法により塗布し、乾燥して約7μm厚のP型有機半導体層を形成した。さらにこの上に、ポリ-N-ビニルカルbazールをテトラ

- 8 -

ヒドロフランに溶解したものをブレード法により塗布し、乾燥して約2μm厚のN型有機半導体層を形成した。続いて、このPN接合を有した試料を $10^{-7}$  Torrの高真空中でそのN型有機半導体層表面に電極としての金を半透明に(透過率として550nmにおいて~10%程度に)蒸着して、有機光起電力素子をつくつた。

このようにして製造したホトセル(有機光起電力素子)を暗中で電圧-電流特性を測定した結果を表-1に示す。これより、本発明ホトセルに良好な整流効果があるのが確認された。

(以下余白)

表 1

印加電圧 V/cm	$2 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	$6 \times 10^4$	$8 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
電方向電流 A/cm <sup>2</sup>	$8 \times 10^{-11}$	$8 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$3.4 \times 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-9}$
逆方向電流 A/cm <sup>2</sup>	$7.5 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-11}$	$8 \times 10^{-11}$	$4 \times 10^{-11}$	$7 \times 10^{-11}$

- 10 -

- 9 -

次いで、印加電圧を加えないで閉回路で半透明金電極側から光を照射し、光起電力による光電流を測定した。結果を表-2に示す。

比較として、酸化インジウムを蒸着した石英ガラス上に、ポリ-N-ビニルカルbazール(PVK)と2,4,7-トリニトロフルオレン(TNF)との1:1モル比での混合体を乾燥膜厚が約15μmになるようにキャスト法で設け、このPVK-TNF層上にさらに半透明の金電極を蒸着(550nmにおいて光透過率を~20%)に蒸着して、比較ホトセルをつくつた。これに印加電圧を加えないで閉回路で半透明金電極側から光を照射し、光起電力による光電流を測定した結果を表-2に示す。

(以下余白)

表-2

照射光波長nm	400	450	500	550	600	650	700
	2×10 <sup>-5</sup>	1.5×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-5</sup>	1×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	1.2×10 <sup>-6</sup>
光起電力の電流 A/watt	5×10 <sup>-9</sup>	2×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-9</sup>	1.2×10 <sup>-9</sup>	3×10 <sup>-10</sup>	4×10 <sup>-10</sup>	5×10 <sup>-10</sup>

-11-

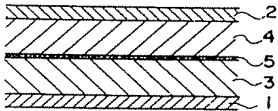
-12-

4. 図面の簡単な説明

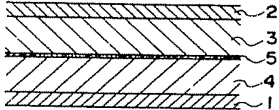
第1図および第2図は、本発明に係る有機光起電力素子の二例を示す拡大断面図である。

- 1,2 ... 導電層
- 3 ... P型有機半導体層
- 4 ... N型有機半導体層
- 5 ... 電荷移動錯体界面

第1図



第2図



特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 井理士 月 村 茂  
外 1 名

-13-